

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-247787

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C30B 11/00
H01L 21/208

(21)Application number : 05-061135

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 25.02.1993

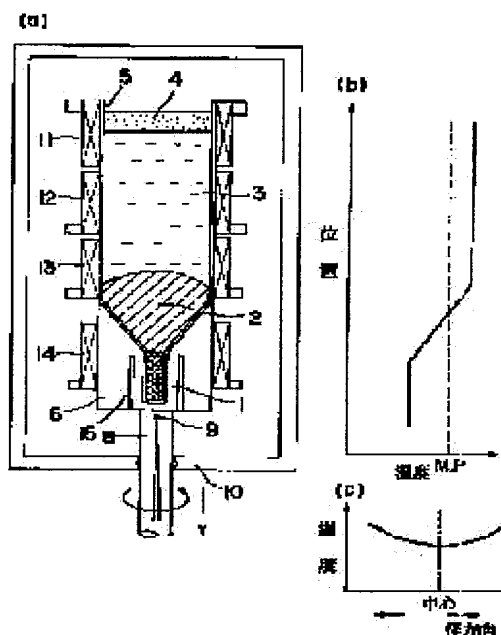
(72)Inventor : OZAWA SHOICHI
KIMURA TOSHINORI

(54) METHOD FOR PRODUCING SINGLE CRYSTAL BY VERTICAL VESSEL AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the growth interface of a single crystal flat or convexed upward by solidifying the molten single crystal material without forming a cavity between the outer side face of a vertical vessel and the inner side face of a heating element.

CONSTITUTION: A vertical vessel 5 charged with a single crystal material and a liq. sealant is placed on a vessel support 6, the support is set so that the vessel 5 is engaged with the insides of the heating elements 11 and 14 in a high-pressure vessel 10 and fixed to the upper end of a rotating supporting shaft 8. The vessel 10 is then evacuated, an inert gas is introduced to pressurize the vessel, and a power is gradually supplied to the heating elements 11 and 14 to heat the vessel 5 so that a specified temp. distribution is formed. The material and sealant are melted, the molten material 3 is covered with the molten sealant, and the upper end of a seed crystal 1 is melted and brought into contact with the lower end of the molten material 3. The vessel 5 is moved through the supporting shaft 8, and a single crystal 2 is gradually grown from the lower end of the molten material 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-247787

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月 6 日

(51)Int.Cl.⁵

C 3 0 B 11/00

H 0 1 L 21/208

識別記号

C

Z

T 9277-4M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-61135

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 25 日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72)発明者 小沢 章一

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古

河電気工業株式会社内

(72)発明者 木村 俊憲

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古

河電気工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 箕浦 清

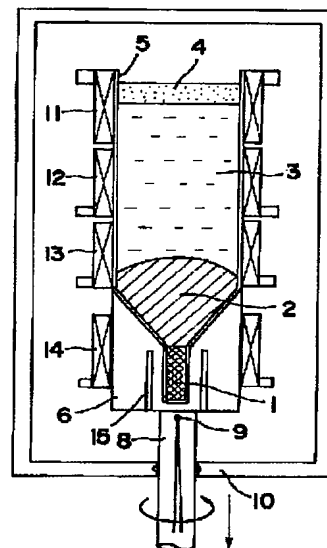
(54)【発明の名称】 縦型容器による単結晶の製造方法及びその製造装置

(57)【要約】

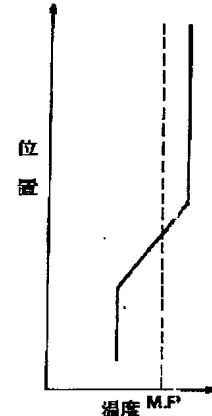
【構成】 単結晶原料と種子結晶とを収容した縦型容器 (5) と、該容器の側方周囲に設置した発熱体 (11) (12) (13) (14) を有してなり、上記単結晶原料融液 (3) の下端を縦型容器底部の種子結晶 (1) に接触させて該融液に縦方向に所定の温度勾配を与えて該融液を下端から種子結晶と同一方位で凝固させて単結晶 (2) を製造する装置において、縦型容器 (5) の外側面に発熱体 (11) (12) (13) (14) の内側面を密接させるか、又は縦型容器の外側面と発熱体の内側面との間隙に高熱伝導性で電氣的に絶縁性のライナーをその両面を上記外側面と上記内側面に密接させて設置したことを特徴とする縦型容器による単結晶製造装置。

【効果】 原料融液の径方向の温度分布を制御して融液の中心部に向って徐々に低下する温度分布を形成できるので、結晶の成長界面が平坦ないし上方に凸形状となり、結晶性の良好な単結晶を歩留り良く製造できる。

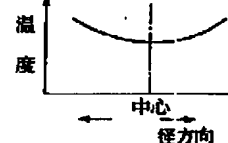
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 縦型容器内に単結晶原料と種子結晶を收容し、該容器の外周に設置した発熱体により単結晶原料を溶融してその融液の下端を種子結晶に接触させた後、該融液に縦方向に所定の温度勾配を与えて該融液を下端から種子結晶と同一方位で凝固させて単結晶を製造する方法において、縦型容器の外側面と発熱体の内側面との間に空隙を形成しないで上記融液を凝固させることを特徴とする縦型容器による単結晶の製造方法。

【請求項2】 単結晶原料と種子結晶とを收容した縦型容器と、該容器の側方周囲に設置した発熱体を有してなり、上記単結晶原料融液の下端を縦型容器底部の種子結晶に接触させて該融液に縦方向に所定の温度勾配を与えて該融液を下端から種子結晶と同一方位で凝固させて単結晶を製造する装置において、縦型容器の外側面に発熱体の内側面を密接させるか、又は縦型容器の外側面と発熱体の内側面との間隙に高熱伝導性で電氣的に絶縁性のライナーをその両面を上記外側面と上記内側面に密接させて設置したことを特徴とする縦型容器による単結晶製造装置。

【請求項3】 高熱伝導性で電氣的に絶縁性のライナーの材質がPBN、BN、Al₂O₃、Si₃N₄あるいはAlN、又はこれらの複合材である請求項2記載の縦型容器による単結晶製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は縦型容器による単結晶の製造方法及びその製造装置に関するもので、垂直ブリッチマン法あるいは垂直グラディエント・フリーズ法（温度勾配付凝固法）による単結晶の製造において、単結晶の原料融液を收容するつば側面からの損失熱を抑えるつば内での単結晶の成長界面の形状を平坦化し、あるいは上方に若干凸形状とすることによって原料融液が凝固したときの単結晶化率を向上させたものである。

【0002】

【従来の技術】現在使用されている縦型容器を用いた単結晶の成長装置の一例として垂直ブリッチマン法を図4を用いて説明する。通常PBN（Pyrolytic Boron Nitride）るつばからなる円筒状の縦型容器（5）内に単結晶原料を收容して該容器（5）の周囲に配置した発熱体（7）（図では上下に3段）によりこの原料を溶融し、容器（5）の底部に收容設置した種子結晶（1）にこの原料融液（3）の下端を接触させて種付けを行う。そして発熱体（7）により、図4（b）のように単結晶原料の融点（M.P.）を挟む温度勾配を有する温度分布を縦方向に設けておき、この温度分布の領域内を上記縦型容器（5）を下降させることにより、原料融液（3）を下方から冷却凝固させて種子結晶と同一方位の単結晶（2）を成長させる。なお図中（9）は熱電対であり、（6）は縦型容器の支持体であって上下動と回転運動を

する回転支持軸（8）の上端に固定されている。さらに原料融液（3）の上面は液体封止剤（B₂O₃）融液（4）で覆うものであり、さらにこれらはすべて高压容器（10）内に収納されている。

【0003】また縦型容器を用いた単結晶の成長装置の他の例として垂直グラディエント・フリーズ法は図4のような装置の縦型容器の発熱体に対しての位置を固定し、これら発熱体のそれぞれの電力を調整することにより、図4（b）に示す温度分布をつくってこの温度勾配領域を下方から上方へ移動させるものである。従って原料融液は種子結晶により種付けされた下端から上方に向かって種子結晶と同一方位で冷却凝固して単結晶が得られる。

【0004】ところがこのような方法で単結晶を製造すると、以下のような理由で縦型容器内の融液と凝固結晶の界面は融液部分が凝固結晶側、即ち下方に凸状となり、その結果このように曲面状となった界面で発生した歪や、容器内壁との接触境界層で生じた結晶欠陥と核形成による結晶粒界が上記界面に垂直に伝搬することにより結晶内部に深く導入されてしまい単結晶の生成を阻害してしまうという問題があった。

【0005】即ち上記縦型容器による単結晶の製造においては、通常円筒状の縦型容器の外周を囲んで発熱体が縦方向に多段に設置されている。そして該容器の外側面と発熱体の内側面との間には空隙が形成されている。そこで高压容器内で加圧下の縦型容器における熱の流れについて考察すると、発熱体により縦型容器内に加えられた熱は、先ず発熱体と容器側面との空隙に発生するガス流によって該容器側面から逃げたり、また容器側壁に沿って容器の低温側への伝熱する熱流で損失し易くなる。

【0006】また縦型容器内の原料融液からの結晶成長において、結晶成長界面、即ち融液と凝固結晶の界面の形状は該界面近傍の熱流に大きく依存しており、従って特に凝固に伴って発生する潜熱の排除を制御することや、融液の径方向の熱流の制御は重要であるが、これらの制御は結晶の大口径化に伴って著しく困難になってくる。

【0007】一方融液の対流によって容器側面に向う熱の、上記ガス流による損失と、低温域への伝熱による損失と、同時に融液の中心部での熱の逃げ難い傾向及び凝固熱の発生に伴う温度上昇があるため、融液中心部は図4（c）のように周縁の容器側面部よりも高温となり易く、従って結晶成長界面は下に凸状となってしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】特に縦型の結晶成長法による化合物半導体単結晶の成長では、上記の結晶成長界面の形状が結晶品質に大きく関わるため、この形状を平坦状あるいは上方に若干凸状とすることが重要である。しかし上記のように従来は容器側面からのガス対流による損失や、容器側面の低温域である下方への伝熱が

融液中心から下方へ向う熱の流れよりも大きいために結晶成長界面の形状は下方に凸状となっていた。これは従来の装置では容器の径方向の温度分布を制御することが困難で、またガスの流れなどの影響を受けて温度分布が不安定になっていたために、界面が下に凸で、かつ変動するので結晶欠陥の発生やその増殖が生じたり、容器内壁との境界層での核生成により異方向成長が生じたりして結晶性を阻害する問題が発生していたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題に鑑み検討の結果、縦型容器内の径方向の温度分布をガス流などの影響を受けずに制御することにより、結晶成長界面の形状を適正に制御することにより結晶性を向上させる製造方法とその製造装置とを開発したものである。

【0010】即ち本発明の方法は、縦型容器内に単結晶原料と種子結晶を收容し、該容器の外周に設置した発熱体により単結晶原料を溶融してその融液の下端を種子結晶に接触させた後、該融液に縦方向に所定の温度勾配を与えて該融液を下端から種子結晶と同一方位で凝固させて単結晶を製造する方法において、縦型容器の外側面と発熱体の内側面との間に空隙を形成しないで上記融液を凝固させることを特徴とするものである。

【0011】また本発明の装置は、単結晶原料と種子結晶とを收容した縦型容器と、該容器の側方周囲に設置した発熱体を有してなり、上記単結晶原料融液の下端を縦型容器底部の種子結晶に接触させて該融液に縦方向に所定の温度勾配を与えて該融液を下端から種子結晶と同一方位で凝固させて単結晶を製造する装置において、縦型容器の外側面に発熱体の内側面を密接させるか、又は縦型容器の外側面と発熱体の内側面との間隙に高熱伝導性で電気的に絶縁性のライナーをその両面を上記外側面と上記内側面に密接させて設置したことを特徴とするものであり、この装置において上記高熱伝導性で電気的に絶縁性のライナーの材質としてはPBN、BN、Al₂O₃、Si₃N₄、あるいはAlN、又はこれらの複合材が良好である。

【0012】

【実施例】次に本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0013】（実施例1）本発明を垂直ブリッチマン法に適用した装置を図1（a）に示す。本装置は図4に示す従来の装置に対して、縦型容器であるPBNるつぼ

（5）の外側面に直接接触させたグラファイトからなる発熱体（11）（12）（13）（14）を、図1（b）に示すような帯域温度分布と温度勾配を形成させるため縦方向に4段配置した。なお最下段の発熱体（14）は、るつぼ（5）の底部に装填した種子結晶（1）と単結晶原料の下端部を加熱するが、該種子結晶を全て溶融することなく、該原料の下部と種子結晶の上部のみを溶融せしめて種付けを行うような温度勾配が形成されるように調整す

る。またるつぼ支持体（6）は発熱体（14）とは電気的に絶縁されているが熱的には良導体の材料、例えばBN、Al₂O₃等で構成され、さらに種子結晶収納部の周囲には発熱体（14）からの伝熱を遮断して種子結晶（1）の下部を溶融させないようにスリット（15）を形成すると良い。

【0014】なお図1（a）ではPBNるつぼ（5）に発熱体を直接接させる装置例を示したが、垂直ブリッチマン法はこのPBNるつぼ（5）を下方の低温帯域に移動するため、該るつぼ（5）は発熱体（11）（12）

（13）（14）と摺動することになり、発熱体であるグラファイト表面が損傷したり、こすられてグラファイト粉末が発生して高圧容器内を汚染する恐れがある。このため発熱体とPBNるつぼ間に電気的に絶縁性の材料で形成したライナー管を隙間なく挿入し、該ライナー管の位置を固定してるつぼのみを下降させるような構成とすることもできる。

【0015】このような装置で且つ次の条件でGaAs化合物半導体単結晶の成長を行った。PBNるつぼ

（5）は内径 102mm、全長 354mmで底部に直径6mmの種子結晶（1）收容部を有する。そしてこの收容部に（10）の面方位を成長方向に持つGaAs単結晶の種子結晶を装填し、さらに予め合成したGaAs化合物半導体原料約7kgとB₂O₃、液体封止剤約 450gをるつぼ（5）内に装填した。そしてこのPBNるつぼ（5）をるつぼ支持体（6）に載置し、これを高圧容器（10）内の発熱体（11）（12）（13）（14）の内側に嵌合するように設置し、かつ回転支持軸（8）の上端に固定した。

【0016】次に高圧容器内を真空排気した後不活性ガス（Ar又はN₂）によって3atmに加圧し、発熱体（11）（12）（13）（14）に徐々に電力を加えて図1

（b）の所定の温度分布を構成するように昇温した。そして原料及び液体封止剤を溶融し、該液体封止剤融液（4）で原料融液（3）を被覆させ、且つ種子結晶（1）の上端部のみを溶融せしめて原料融液（3）の下端と接触させることにより種付けをした後、回転支持軸（8）を5mm/hrの速度で下方に移動して原料融液（3）の下端部から徐々に単結晶（2）を成長させた。この際種付け時と移動による融液の凝固状況は熱電対（9）による温度モニターで間接的に知ることができる。

【0017】このようにるつぼ（5）の側面に発熱体（11）（12）（13）（14）が直接接触しているため、るつぼ（5）内では外周部の温度が高温に保たれ、中心に向かって温度が下がる図1（c）のような温度分布を形成しているので、原料融液（3）と成長結晶（2）との界面形状は図1（a）のように上に凸状となることが予想された。

【0018】PBNるつぼ（5）を完全に下方へ移動させて融液（3）を全て凝固させた後発熱体（11）（12）

(13) (14) の電力を徐々に減少させて完全に冷却させ、PBN りつば (5) を高圧容器 (10) から取り出した。そして固化した液体封止剤をメタノールにより溶解除去した後成長結晶をるつばから取り出し、縦軸に沿った面で切断して約 1 mm 厚さのウェーハを切り出した。次にウェーハ表面をメカノケミカルポリッシングにより鏡面加工してから成長界面形状を描き出すために、 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 15 : 1 : 1$ ($0^\circ C$) のエッチャントを用いてエッチングを施したところ、図 2 (a) に示すように成長界面は上に向かって若干凸状の形状であることが判明した。

【0019】他方図 4 に示す従来の装置で GaAs 単結晶の成長を行った場合の成長界面を上記の方法で描き出すと、図 2 (b) のように下に向かって凸形状であったため、結晶欠陥が内部に導入され易く、図のように結晶粒界、双晶欠陥及び多結晶化が頻発していた。

【0020】(実施例 2) 次に本発明を垂直グラディエント法に適用した例を示す。この方法では円筒状の縦型容器 (PBN りつば) (5) の位置は固定しておき、発熱体 (11) (12) (13) (14) に加える電力を各々調節してこれら発熱体が形成する帯域温度分布を図 3 (b) に示すように徐々に移動することにより、原料融液

(3) を種子結晶 (1) 側から上方向に向かって凝固せしめるものである。そしてこのとき PBN りつば (5) の側面は各発熱体の内側面に密接させておくか、又は両者の間隙に電気的に絶縁性の材料からなるライナーを充填しておく。またるつば (5) の種子結晶 (1) の收容部から上部の直胴部に到る円錐面形状テーパー部には該テーパー部外周面に密接する円錐面形状の発熱体 (14) を設置することにより、原料の溶融時に種子結晶 (1) を全て溶融することなく、原料を溶融して種付けを行うことを容易にした。なお PBN りつば (5) は上下位置は固定されているが、るつば (5) 内の温度の対称性を向上させるため回転させることは可能である。

【0021】このような装置により単結晶の成長を行うには、発熱体 (11) (12) (13) (14) を下段にあるものから順に印加する電力を減少させることになるが、発熱体とるつば (5) との間にガス流が存在しないため、従来のような熱損失はなく時間的遅れも少なく、径方向の温度分布を図 3 (c) のように形成し、かつ移動することができる。そして発熱体 (14) の電力がほぼゼロになってからは、発熱体がグラファイトヒーターのように熱伝導性の良い材料で形成されていれば、その電極部分は水冷されているため熱を奪うことが容易となり、従って結晶成長界面の形状の平坦化、上方への凸化に一層寄

与することができる。

【0022】このようなプロセスを経て実施例 1 と同様に GaAs 単結晶の成長を行い、そのインゴットを取り出し、切断して実施例 1 と同様に成長界面を調べたところ、図 2 (a) と同様上方に向かって凸状であり、かつ結晶性も良好であった。なお実施例 2 の方法ではるつばを移動する必要がないので高圧容器をコンパクトにすることができ、装置のコストを低く抑えることが可能となる。

【0023】

【発明の効果】このように本発明によれば、縦型容器を用いた単結晶成長法において、熱損失を少なく容器を加熱でき、径方向の温度分布を制御して容器の中心軸に向かって徐々に低下する温度分布を形成できるので、結晶の成長界面が平坦ないしは上に向かって凸形状となり、結晶性の良好な単結晶を歩留り良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明装置の一実施例を示すもので、(a) は装置の説明図、(b) は発熱体によりつくられる縦方向の温度分布を示す説明図、(c) は原料融液の径方向の温度分布を示す説明図である。

【図 2】縦型容器で成長させた単結晶の縦断面を示すもので、(a) は本発明法による断面図、(b) は従来法による断面図である。

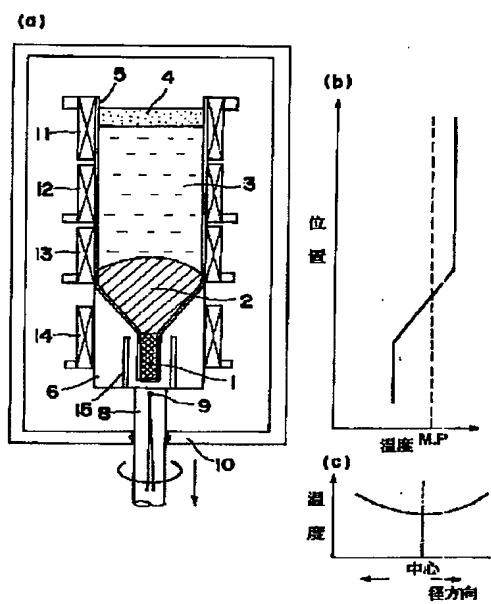
【図 3】本発明装置の他の実施例を示すもので、(a) は装置の説明図、(b) は縦方向の温度プロファイルの変化を示す説明図、(c) は原料融液の径方向の温度分布を示す説明図である。

【図 4】従来の装置を示すもので、(a) は装置説明図、(b) は縦方向の温度分布を示す説明図、(c) は原料融液の径方向の温度分布を示す説明図である。

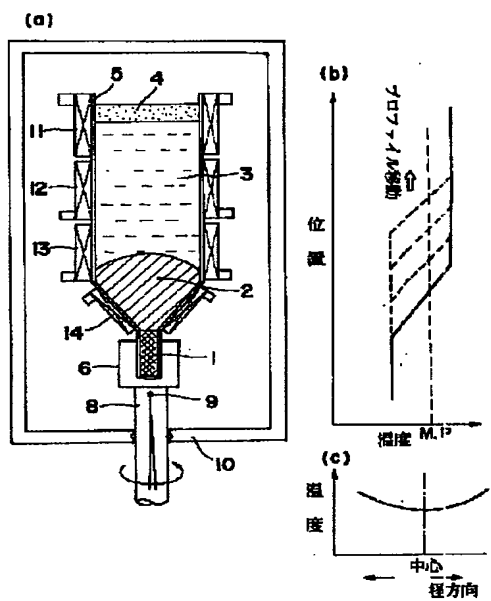
【符号の説明】

- 1 種子結晶
- 2 成長結晶
- 3 原料融液
- 4 液体封止剤
- 5 縦型容器 (PBN りつば)
- 6 りつば支持体
- 7 発熱体
- 8 回転支持軸
- 9 熱電対
- 10 高圧容器
- 11, 12, 13, 14 発熱体
- 15 スリット

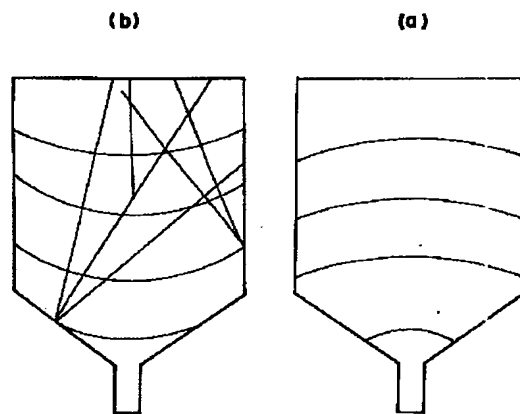
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

